

556,663

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

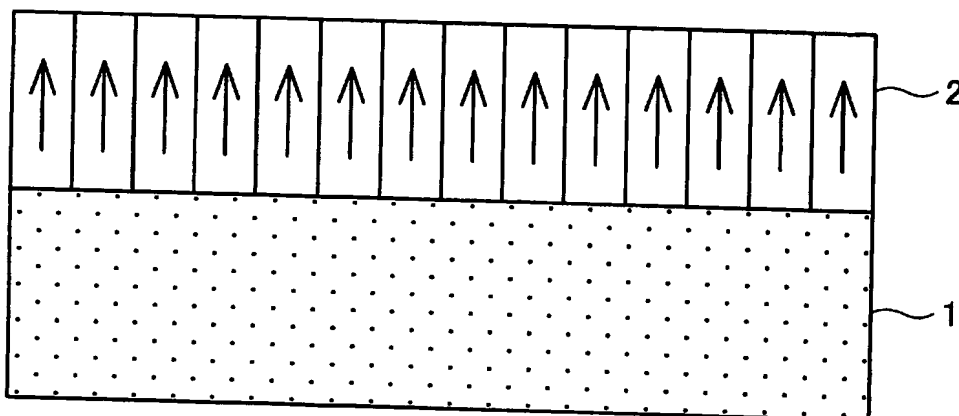
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/101842 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 14/06, 14/34, Naohiro) [JP/JP]; (JP). 立山 博 (TATEYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; (JP). 蒲原 敏浩 (KAMOHARA, Toshihiro) [JP/JP]; (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006553
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 14 日 (14.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-137688 2003 年 5 月 15 日 (15.05.2003) JP  
特願2003-139506 2003 年 5 月 16 日 (16.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1-3-1 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 原 謙三 (HARA, Kenzo); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル 原謙三国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, [続葉有]

(54) Title: WURTZRITE THIN FILM, LAMINATE CONTAINING WURTZRITE CRYSTAL LAYER, AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ウルツ鉱型薄膜、ウルツ鉱型結晶層を含む積層体、および、これらの製造方法



(57) Abstract: A thin film of a compound having a wurtzite structure which is produced by the use of a reactive sputtering method using a metal material as a target and a nitrogen or oxygen gas as a reactive gas. A wurtzite thin film having crystal grains being same in the polarization direction can be produced by the optimization of conditions for film forming in the production. A laminate which further has a first wurtzite crystal layer comprising a wurtzite crystal structure compound having been formed in advance on the substrate side of a functional substance layer as an under layer. The laminate has a second wurtzite crystal layer formed on the functional substance layer which is improved in crystallinity and the orientation of crystals.

(57) 要約: 本発明では、金属材料をターゲットとし、窒素または酸素ガスを反応性ガスとして用いる反応性スパッタリング法を用いて、ウルツ鉱型構造の化合物の薄膜を製造する。そして、製造時の成膜条件を最適化することによって、結晶粒の分極方向の揃ったウルツ鉱型薄膜を得ることができる。また、本発明の積層体では、下地となる機能性物質層の基板側に、さらにウルツ鉱型結晶構造化合物からなる第 1 のウルツ鉱型結晶層の層をあらかじめ形成することにより、機能性物質層上に形成された第 2 のウルツ鉱型結晶層の結晶性および結晶配向性を向上させる。

WO 2004/101842 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

ウルツ鉱型薄膜、ウルツ鉱型結晶層を含む積層体、および、これらの製造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、結晶配向性が良好で分極方向がそろったウルツ鉱型薄膜、および、ウルツ鉱型結晶層を含む積層体、ならびにこれらの製造方法に関するものである。

## 背景技術

- [0002] 窒化アルミニウム(AlN)などのウルツ鉱型構造の化合物からなる半導体は、圧電性および焦電性を有する。ウルツ鉱型構造の化合物は、このような性質を有することから、電子デバイス、光学デバイス、耐高圧・耐高温電子デバイスなど多くのデバイスへ応用することができる。
- [0003] 実際に、ウルツ鉱型構造の化合物は、高周波発振素子、高周波用フィルター、各種センサ、スイッチ、超音波発振器、可聴帯域用電気機械変換機や発光素子等様々な電子部品材料として応用されている。
- [0004] ウルツ鉱型構造の化合物の中でも、特にAlNは、19世紀半ばに初めて合成されて以来、研究者の関心を集めてきた。AlNは、構造的には六方晶系のウルツ鉱型構造を持つ化合物材料であり、III-V属化合物の一種である。ウルツ鉱型構造の化合物は、共有結合を主体とする化合物であるが、AlNは他のIII-V属化合物とは異なり、若干イオン性を有しているのが特徴とされている。
- [0005] ウルツ鉱型構造の化合物の基本的な特徴としては、以下の4つの点などが挙げられる。(1) 高温度まで化学的安定性を有する。  
(2) 熔融金属に対する耐食性が高い。  
(3) 電気絶縁性に優れている。  
(4) 熱伝導度が大きい。
- [0006] また、ウルツ鉱型構造の化合物は、対称中心のない結晶形であるために、圧電性および焦電性を有することが知られている。
- [0007] ウルツ鉱型構造の化合物から薄膜や単結晶を合成する方法として、物理気相成長

法(PVD)の一種である反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、レーザーアブレーション法、イオンプレーティング法、塩化アルミニウムとアンモニアガスを用いた化学気相成長法(CVD)、トリメチルアルミニウムとアンモニアガスを用いた有機金属CVD法などが研究されている。

- [0008] これらの試みは、ほとんどがウルツ鉱型構造の化合物の電子・光学的機能性薄膜の実用化を目的としている。特にAlNは、弾性表面波(SAW)の伝搬速度が圧電体の中でも最も大きいことから、高周波領域のSAWフィルターに代表されるSAWデバイスやバルク弾性波(BAW)としての応用が期待されている。
- [0009] ところで、ウルツ鉱型構造の化合物を使用した電子部品材料の多くは、その特性を十分に発揮するために、結晶性及び結晶配向性を制御する必要がある。このため、単結晶基板を用いたエピタキシャル技術や、不純物の添加などによる結晶性や結晶配向性の制御技術が提案されている。
- [0010] 例えば、スパッタリング法で形成されたAlN膜は、多結晶構造を示すことが多いが、圧電体として応用するには、結晶軸の配向性が成膜過程において制御されなければならない。AlNの場合、(0002)面配向となるのが、理想的であり、これを実現するために多くの研究がなされてきた。
- [0011] また、基板上に薄膜として形成する圧電性セラミックスは、1000℃以上の高キュリ点を有し、かつ、数千MHz以上の高振動数にも対応できることが必要とされる。そして、実際に圧電性セラミックスを基板上に薄膜として形成する場合、このような特性を有するものを適宜選択することができる。
- [0012] このような特性を有する圧電性セラミックスとして具体的には、ペロブスカイ型酸化物、 $\text{LiNbO}_3$ 型酸化物、ウルツァイト型化合物が挙げられ、このウルツァイト型化合物としては、AlN、ZnO等が挙げられる。特に、ZnO(酸化亜鉛)あるいはAlN(窒化アルミニウム)のうち、c軸方向に配向された薄膜は、基板が焼結体であっても作製可能という点で有利なものである(特許文献1参照)。
- [0013] しかし、効果的な圧電特性を得るためには、結晶配向性のみならず、各結晶粒の自発分極の方向を一定の方向にそろえる必要がある。なぜなら、反対の分極方向を持った結晶粒の存在によって、全体としての圧電効果が打ち消されてしまうからであ

る。

- [0014] また、ウルツ鉱型構造の化合物は、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)に代表される強誘電体とは異なり、成型後の分極処理ができないために、これまでに分極に関する検討は行われてこなかった。ウルツ鉱型構造の化合物の場合、分極方向の制御はその作製と同時に行われなければならない。
- [0015] 本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであって、結晶配向性が良く、かつ、自発分極方向のそろったウルツ鉱型構造の化合物を含む薄膜、および、その製造方法を提供するものである。
- [0016] また、ウルツ鉱型結晶構造化合物を、電子部品材料として応用する場合には、導電性やその他の機能を有する機能性物質との複合化が不可欠な場合も多い。このためには、それら任意の機能性物質からなる機能性物質層上に、結晶性や結晶配向性を制御したウルツ鉱型結晶構造化合物からなる層を成長させた、多層構造の積層体の作製が必要となる(例えば、特許文献2参照)。
- [0017] しかしながら、下地となる機能性物質層の上に、ウルツ鉱型結晶構造化合物からなる層を成長させる場合、そのウルツ鉱型結晶構造化合物の結晶性及び結晶配向性を制御することが困難であるという問題が生じる。
- [0018] そこで、この問題を解決するために、特許文献3には、図6に示すように、基板15上に、第1のウルツ鉱型構造の圧電薄膜16と、第1の圧電薄膜16上に、所定形状にフォトエッチングして構成された面心立方型構造をもつ材料からなる電極17と、この電極17を含む第1の圧電薄膜16上に、第2のウルツ鉱型構造の圧電薄膜18とが形成された弾性表面波素子が記載されている。この弾性表面波素子において、第1の圧電薄膜16は主として電極17の配向ひいては第2の圧電薄膜18の配向をよくするのに機能している。
- [0019] 上記特許文献3では、図6に示すように、島状に形成された電極17上に形成される第2のウルツ鉱型構造の圧電薄膜18の配向性を改善するために、基板15と電極17との間にさらに第1のウルツ鉱型構造の圧電薄膜16を形成している。しかしながら、電子部品材料によっては、第1のウルツ鉱型結晶構造化合物の層の一部分ではなく、第1のウル

ツ鉱型結晶構造化合物の層の全領域を覆った電極17などの機能性物質層の上に第2のウルツ鉱型結晶構造化合物の層を形成させた積層体を用いる必要が生じる。

[0020] しかし、第1のウルツ鉱型結晶構造化合物の層の一部ではなく全域を覆った機能性物質層の上に、第2のウルツ鉱型結晶構造化合物の層を形成する場合には、機能性物質層の内部の応力が大きく、層が剥がれやすいという問題が生じる。

[0021] また、機能性物質層が体心立方構造又は六方最密格子構造を有する金属からなる場合については、該機能性物質層の上に成長させたウルツ鉱型結晶層の結晶性や結晶配向性の制御は、面心立方構造を有する機能性物質の場合と比較して困難であり、未だその方法は見出されていない。これは、面心立方構造の機能性物質と比較して、体心立方構造又は六方最密格子構造の機能性物質の方がウルツ鉱型結晶との格子定数の差が大きいこと及び体心立方構造の機能性物質は結晶化度が低いことに起因する。

[0022] そこで、本発明では、分極方向のそろったウルツ鉱型構造の化合物を含む薄膜、および、その製造方法を提供するだけでなく、機能性物質層の結晶構造に関わらず、該機能性物質層の上に、結晶性や結晶配向性が制御されたウルツ鉱型結晶構造の化合物からなる層を成長させた多層構造の積層体およびその製造方法についても提供する。

特許文献1:特開平10-122948号公報(公開日:平成10年(1998年)5月15日)

特許文献2:特開昭60-142607号公報(公開日:昭和60年(1985年)7月27日)

特許文献3:特開昭57-48820号公報(公開日:昭和57年(1982年)3月20日)

#### 発明の開示

[0023] 本発明者等は、上記の課題に鑑み、金属材料をターゲットとし、窒素または酸素ガスを反応性ガスとして用いる反応性スパッタリング法を用いて、分極方向のそろったウルツ鉱型構造の化合物薄膜を製造する方法に関して鋭意検討した。その結果、スパッタリング法による薄膜製造時の成膜条件、すなわち、基板温度、スパッタリング圧力、窒素または酸素濃度、高周波電力密度、膜厚などを最適化することによって、上記の課題を解決することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0024] また、本願発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、下地となる機能性物

質層のさらに下、すなわち、基板と機能性物質層との間に、第1のウルツ鉱型結晶層をあらかじめ形成し、その機能性物質層上に、目的とする第2のウルツ鉱型結晶層を形成することにより、第2のウルツ鉱型結晶層の結晶性及び結晶配向性を向上させることができることを見出して本発明を完成させるに至った。

- [0025] すなわち、本発明にかかるウルツ鉱型薄膜は、ウルツ鉱型構造の化合物の結晶を含むウルツ鉱型薄膜であって、その結晶粒の分極率 $X$ が、 $51 \leq X \leq 100\%$ の範囲内であることを特徴とするものである。
- [0026] ウルツ鉱型構造の化合物の結晶粒は、正(プラス)または負(マイナス)に分極している。ここで、上記「結晶粒の分極率」とは、薄膜表面の上記結晶粒全体における正(プラス)に分極しているもの、または、負(マイナス)に分極しているものの割合のうち、何れか高い方の割合のことを意味する。
- [0027] ウルツ鉱型構造の化合物は、上述のように、対称中心のない結晶形であるために、圧電性および焦電性を有することが知られている。そのため、このウルツ鉱型構造の化合物を基板上に薄膜状に形成することによって、圧電性および焦電性を有する電子部品材料として利用することが試みられている。
- [0028] ウルツ鉱型構造の化合物からなる薄膜を電子部品材料として用いる場合、当該薄膜は効果的な圧電性を有するように、その結晶粒の分極方向が十分にそろった状態となるように成膜することが重要となる。そして、その結晶粒の分極率が51%以上であれば、その分極方向が十分にそろった状態であると言える。
- [0029] 本発明にかかるウルツ鉱型薄膜は、上記のように、薄膜中の結晶粒の分極率が51%以上と、効果的な圧電特性を得るために十分な分極率を有している。そのため、本発明のウルツ鉱型薄膜は、圧電性を有する電子部品材料として各種電子部品に有効に利用することができる。
- [0030] 上記のウルツ鉱型薄膜において、上記ウルツ鉱型構造の化合物の結晶は、(0002)面に配向していることが好ましい。これによれば、ウルツ鉱型薄膜により効果的な圧電性を付加することができる。
- [0031] 本発明のウルツ鉱型薄膜は、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化インジウム、酸

化亜鉛からなる群から選択される何れか一つの化合物、または、上記の群から選択される任意の2つ以上の化合物からなることが好ましい。

- [0032] また、本発明にかかるウルツ鉱型薄膜の製造方法は、ウルツ鉱型構造の化合物の結晶を含むウルツ鉱型薄膜の製造方法であって、スパッタリング法によって、上記ウルツ鉱型薄膜中の結晶粒の分極率 $X$ が、 $51 \leq X \leq 100\%$ の範囲内となるように成膜することを特徴とするものである。
- [0033] 上記の方法によれば、得られるウルツ鉱型薄膜中の結晶粒の分極率が51%以上となり、効果的な圧電特性を得るために十分な分極率を有するウルツ鉱型薄膜を製造することができる。そのため、本発明の方法によって製造されたウルツ鉱型薄膜は、圧電性を有する電子部品材料として各種電子部品に有効に利用することができる。
- [0034] 上記の方法においては、単結晶、多結晶、非晶質(アモルファス)のうちの何れかの構造を有する基板上へ薄膜を形成することが好ましい。
- [0035] また、上記の方法において、基板上に薄膜を形成するときの基板の温度は、室温～800℃の範囲内であることが好ましい。ここで、上記「室温」とは、ウルツ鉱型薄膜の製造を実施する室内の温度のことである。
- [0036] 上記の方法において、スパッタリング法によって薄膜を形成するときのスパッタリング圧力は、0.05～5.0Paの範囲内であることが好ましい。
- [0037] 上記の方法において、スパッタリング法に用いられるスパッタリングガスには、アルゴンおよび窒素が少なくとも含まれ、上記スパッタリングガス中の窒素の濃度は5～90%の範囲内であることが好ましい。
- [0038] 上記の方法において、上記スパッタリングガスには、酸素が0.2～10%の割合で含まれていることが好ましい。
- [0039] 上記の方法において、スパッタリング法によって薄膜を形成するときに用いる高周波電力密度は、 $1 \sim 12 \text{ W/cm}^2$ の範囲内であることが好ましい。
- [0040] 上記の方法においては、上記ウルツ鉱型薄膜の膜厚が25nm以上になるように成膜することが好ましい。
- [0041] 上記の方法において、上記ウルツ鉱型薄膜は、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒



化インジウム、酸化亜鉛からなる群から選択される何れか一つの化合物、または、上記の群から選択される任意の2つ以上の化合物から形成されることが好ましい。

- [0042] 本発明のウルツ鉱型薄膜の製造方法において、上記のような各成膜条件を採用することによって、得られるウルツ鉱型薄膜中の結晶粒の分極率をさらに向上させることができる。そのため、より高い圧電性が付与され、電子部品材料としてより有用なウルツ鉱型薄膜を製造することができる。
- [0043] また、本発明にかかる積層体は、基板上に、ウルツ鉱型結晶構造化合物からなる第1のウルツ鉱型結晶層と、第1のウルツ鉱型結晶層の全領域を覆った機能性物質層と、機能性物質層を覆ったウルツ鉱型結晶構造化合物からなる第2のウルツ鉱型結晶層とが形成されていることを特徴としている。
- [0044] 上記積層体においては、上記基板は、単結晶、多結晶又はアモルファスの何れかの物質からなることが好ましい。
- [0045] また、上記積層体は、上記第1のウルツ鉱型結晶層及び第2のウルツ鉱型結晶層を構成するウルツ鉱型結晶構造化合物の(0001)面に対して垂直なc軸が、上記基板表面と略垂直に配向していることが好ましい。
- [0046] 本発明にかかる積層体は、上記第1のウルツ鉱型結晶層及び／又は第2のウルツ鉱型結晶層が、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化インジウム又は酸化亜鉛から選択される1種以上の化合物を主成分として含むことが好ましい。
- [0047] また、本発明にかかる積層体は、上記第1のウルツ鉱型結晶層及び第2のウルツ鉱型結晶層が、窒化アルミニウムを主成分として含むことが好ましい。
- [0048] さらに、本発明にかかる積層体は、上記第1のウルツ鉱型結晶層と第2のウルツ鉱型結晶層とが、同一成分からなることが好ましい。
- [0049] 本発明にかかる積層体は、上記機能性物質層が、単結晶、多結晶又はアモルファスの何れかの物質を含むことを特徴としている。また、上記積層体においては、上記機能性物質層が、導電性物質を含むことが好ましく、上記機能性物質層が、金属を含むことがより好ましく、上記機能性物質層が、体心立方構造又は六方最密格子構造を有する金属を含むことが特に好ましい。本発明にかかる積層体においては、上記機能性物質層を構成する機能性物質の代表的な一例としては、例えば、モリブデ

ン又はタングステンの単体、或いは少なくともその一方の元素を含む化合物を挙げることができる。

[0050] 本発明にかかる積層体は、上記第1のウルツ鉱型結晶層の厚さが5nm以上であることが好ましく、50nm以上、200nm以下であることがより好ましい。

[0051] 本発明にかかる製造方法は、上記積層体の製造方法であって、基板上にウルツ鉱型結晶構造化合物からなる第1のウルツ鉱型結晶層を形成する工程と、第1のウルツ鉱型結晶層を覆うように機能性物質層を形成する工程と、機能性物質層上にウルツ鉱型結晶構造化合物からなる第2のウルツ鉱型結晶層を形成する工程とを含むとともに、上記少なくとも1つの工程を、気相成長法により行うことを特徴としている。

[0052] また、上記製造方法において、上記気相成長法は、物理的気相成長法及び／又は化学的気相成長法の何れかであることが好ましい。

[0053] 上記製造方法において、上記物理的気相成長法の代表的な一例として、真空蒸着法、分子線エピタキシー法、レーザーアブレーション法、スパッタ蒸着法、イオンプレーティング法、イオン化クラスタービーム蒸着法又はイオンビーム蒸着法が挙げられる。

[0054] また、上記製造方法において、上記化学的気相成長法の代表的な一例として、熱CVD、光CVD、高周波プラズマCVD、マイクロ波プラズマCVD、ECRプラズマCVD又はDCプラズマCVDが挙げられる。

[0055] 上記構成または方法によれば、ウルツ鉱型結晶層の結晶性や結晶配向性がよく、かつ、機能性物質の結晶構造を問わず、ウルツ鉱型結晶層と機能性物質層とを複合化した多層構造の積層体を作製することができる。それゆえ、ウルツ鉱型結晶構造化合物と、導電性等の機能を有する機能性物質とを複合化した電子部品材料の品質を向上させることが可能となる。

[0056] 本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分分かるであろう。また、本発明の利点は、次の説明によって明白になるであろう。

#### 図面の簡単な説明

[0057] [図1]本発明のウルツ鉱型薄膜の製造方法によって得られたウルツ鉱型薄膜の分極

方向を示す断面図である。

[図2]従来のウルツ鉱型薄膜の製造方法によって得られたウルツ鉱型薄膜の分極方向を示す断面図である。

[図3]本発明における積層体の断面図である。

[図4]実施例にて作製された $\text{AlN}/\text{Mo}/\text{AlN}/\text{Si}$ 積層体に関するXRD測定 $\text{AlN}$  (0002)ピークのロックングカーブである。

[図5]比較例にて作製された $\text{AlN}/\text{Mo}/\text{Si}$ 積層体に関するXRD測定 $\text{AlN}$  (0002)ピークのロックングカーブである。

[図6]従来の積層体の断面図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0058] 以下、本発明の実施の一形態について説明する。

[0059] 本実施の形態では、まず、本発明にかかるウルツ鉱型薄膜およびその製造方法について説明する。

#### (1)ウルツ鉱型薄膜とその製造方法

本発明にかかるウルツ鉱型薄膜は、ウルツ鉱型構造の化合物の結晶を含むウルツ鉱型薄膜であって、その結晶粒の分極率 $X$ が、 $51 \leq X \leq 100\%$ の範囲内であることを特徴とするものである。このウルツ鉱型薄膜は、電子部品材料として利用する場合に十分な圧電性を有しているものである。

[0060] 例えば、 $\text{AlN}$ 薄膜に十分な圧電性を持たせるためには、 $\text{AlN}$ の結晶を(0002)面に配向させることが重要となる。そこで、スパッタリング法の条件を最適化することによって、あらゆる基板上に、その結晶構造が(0002)面に配向した $\text{AlN}$ 膜を製造することのできる製造条件が検討されている。

[0061] しかしながら、結晶が(0002)面に配向した $\text{AlN}$ でも、十分な圧電性は得られない。本願発明者らは、その原因を図2に示すような分極方向の不揃いにあると考えた。なお、図2は、従来法によって基板11上に成膜されたウルツ鉱型薄膜12を示す断面図である。この図に示すように、従来法によって基板11上に成膜された $\text{AlN}$ 膜(ウルツ鉱型薄膜)12は、矢印で示す分極方向が不揃いであるため、結晶によって得られ

る圧電効果が打ち消されてしまい、全体として圧電効果が低下するという問題を有している。

- [0062] そこで、本願発明者らは、スパッタリング条件のさらなる検討を行い、図1に示すように、結晶が(0002)面に配向して、なおかつ分極方向のそろったAlNの製造条件を見出した。図1は、本発明の製造方法によって基板1上に成膜されたウルツ鉱型薄膜2を示す断面図である。この図に示す本発明の製造方法によって基板1上に成膜されたAlN膜(ウルツ鉱型薄膜)2は、AlNの結晶粒の分極方向が51%以上100%以下の割合でそろった状態にあるものである。なお、図1においては、AlN膜における結晶粒の分極方向を矢印で示している。
- [0063] ここで、本発明にかかるウルツ鉱型薄膜の製造方法における具体的な成膜条件、つまり、得られる薄膜中の結晶粒の分極率 $X$ が、 $51 \leq X \leq 100\%$ の範囲内となるようなウルツ鉱型薄膜の成膜条件について説明する。
- [0064] スパッタリングにおける基板温度については、室温から800°Cの範囲内とすればよい。
- [0065] また、スパッタリング圧力は、0.05〜5.0Paの範囲内とすればよい。
- [0066] また、スパッタリングガスは、アルゴンと窒素の混合ガスであって、当該混合ガス中の窒素濃度は、5〜90%の範囲内であればよい。また、酸素を付加する場合には、当該混合ガス中の酸素濃度は、0.2〜10%の範囲内であればよい。
- [0067] また、高周波電力は、1〜20W/cm<sup>2</sup>の範囲内であればよい。
- [0068] また、AlN膜は、膜厚が25nm〜100μmの範囲内となるように成膜すればよい。
- [0069] そして、本発明のウルツ鉱型薄膜を製造する場合のより好ましい成膜条件を以下に示す。
- [0070] スパッタリングにおける基板温度は、300〜400°Cの範囲内に設定することがより好ましい。また、スパッタリング圧力は、0.5〜1Paの範囲内に設定することがより好ましい。また、高周波電力は、4〜8W/cm<sup>2</sup>の範囲内に設定することがより好ましい。
- [0071] 成膜時の基板温度、スパッタリング圧力、および、高周波電力を以上のように設定することによって、得られるウルツ鉱型薄膜中の結晶粒の分極率 $X$ をより向上させることがで

きる。したがって、上記のより好ましい成膜条件によれば、その圧電性を向上させ、電子部品材料としてより有用なウルツ鉱型薄膜を得ることができる。

[0072] 次に、本発明のウルツ鉱型薄膜の製造に用いられる基板1について説明する。この基板1は、単結晶、多結晶および非晶質（アモルファス）の何れであってもよい。また、部分的に結晶化したものであってもよい。

[0073] 上記基板1の材料としては、機能性セラミックスの一つである絶縁性セラミックスを用いることができる。この基板材料に要求される基本的性質としては、高絶縁性、熱伝導性、低誘電率、他の素子とのマッチング、化学的安定性、焼結性などが挙げられる。

[0074] より具体的には、基板1の材料として、Si、サファイア、水晶、酸化マグネシウム、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム等の単結晶；酸化アルミ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化ジルコニアに代表されるセラミックス等の多結晶；ガラス、金属ガラス、炭素等のアモルファスを用いることができる。このように、基板1の結晶構造は、特に限定されるものではない。

[0075] 上述の説明では、ウルツ鉱型構造の化合物としてAlNを例に挙げて、分極方向のそろったウルツ鉱型薄膜を製造する場合の製造条件について説明した。しかし、本発明では、AlNのみならず他のウルツ鉱型構造の化合物（例えば、酸化亜鉛）を用いて上述のような条件でウルツ鉱型薄膜を製造しても、得られる薄膜の圧電性を向上させることができる。

[0076] 続いて、本発明にかかるウルツ鉱型結晶を含む積層体およびその製造方法について説明する。

[0077] (2)ウルツ鉱型結晶層を含む積層体

本発明にかかる積層体について図3に基づいて説明する。図3は本発明にかかるウルツ鉱型結晶構造化合物を含む積層体の概略の構成を示す断面図である。

[0078] 本発明にかかる積層体は、基板5上に、第1のウルツ鉱型結晶層6と、機能性物質層7と、第2のウルツ鉱型結晶層8とが、この順で基板5に略平行に積層されている。より具体的には、本発明の積層体は、基板5上に、第1のウルツ鉱型結晶層6が形成され、その全領域を覆うように、機能性物質層7が形成され、さらに機能性物質層7上

に第2のウルツ鉱型結晶層8が形成された積層構造を有している。各層の詳細については、後述する。

[0079] このような、導電性やその他の機能を有する機能性物質層7と、第1および第2のウルツ鉱型結晶層6・8とを複合化した積層体を用いれば、機能性物質層7上に形成された第2のウルツ鉱型結晶層の結晶性や結晶配向性の向上が可能となる。

[0080] 本発明の積層体は、基板5上に第1のウルツ鉱型結晶層6、機能性物質層7、第2のウルツ鉱型結晶層8の各層をそれぞれ、この順に形成したものであるが、必要によっては基板を除去して使用することもできる。

[0081] 以下、本発明の積層体を構成する基板5、第1および第2ウルツ鉱型結晶層6・8、及び機能性物質層7について詳細に説明する。

[0082] <基板5>

基板5は、特に限定されるものではなく、単結晶、多結晶、又はアモルファスの何れかの物質からなるものであってもよいし、部分的に結晶化したものであってもよい。

[0083] より具体的には、基板5としては、Si、サファイア、水晶、酸化マグネシウム、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム等の単結晶；酸化アルミ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化ジルコニアに代表されるセラミックス等の多結晶；ガラス、金属ガラス、炭素等のアモルファスが挙げられるがこれに限定されるものではない。つまり、基板5の結晶構造は、特に限定されるものではない。

[0084] なお、図3の積層体は、基板5上に、第1のウルツ鉱型結晶層6、機能性物質層7、および第2のウルツ鉱型結晶層8の各層がそれぞれこの順に形成された4層構造であるが、場合によっては、基板5を除去した3層構造の積層体としても使用することができる。

[0085] <第1および第2のウルツ鉱型結晶層6・8>

第1および第2のウルツ鉱型結晶層6・8は、ウルツ鉱型結晶構造化合物からなるものであれば特に限定されるものではない。

[0086] 上記ウルツ鉱型結晶構造化合物としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化インジウム又は酸化亜鉛の何れかの化合物を主成分として含むことが好ましく、窒化アルミニウムを主成分とする化合物であることがより好ましい。

- [0087] ここで、上記「主成分として含む」とは、成分中一番多く含むことを意味する。したがって、第1のウルツ鉱型結晶層6および第2のウルツ鉱型結晶層8は、単独のウルツ鉱型結晶構造化合物からなる層であってもよいし、2種以上のウルツ鉱型結晶構造化合物からなる混晶からなる層であってもよいし、さらに別の化合物を含む層であってもよい。当該別の化合物としては、第1のウルツ鉱型結晶層6および第2のウルツ鉱型結晶層8の結晶性や結晶配向性に影響を与えない限り、特に限定されるものではない。
- [0088] また、第1のウルツ鉱型結晶層6および第2のウルツ鉱型結晶層8は、同一成分からなることが好ましいが、異なる成分からなるものであってもよい。
- [0089] 第1のウルツ鉱型結晶層6のc軸は、上記基板表面と略垂直に配向していることが好ましい。これにより、第2のウルツ鉱型結晶層8を構成するウルツ鉱型結晶層のc軸も、基板5表面と略垂直方向に配向する。すなわち、機能性物質層7上に、結晶性および結晶配向性が良好な第2のウルツ鉱型結晶層8が形成可能となる。
- [0090] 本発明は、機能性物質層7の上に結晶性や結晶配向性を向上させた第2のウルツ鉱型結晶層8を形成することを目的としているが、以上のように、第2のウルツ鉱型結晶層8のみでなく、第1のウルツ鉱型結晶層6及び第2のウルツ鉱型結晶層8を構成するウルツ鉱型結晶構造化合物のc軸が、上記基板表面と略垂直に配向していることが好ましい。
- [0091] 上記第2のウルツ鉱型結晶層のc軸は、上記基板表面と略垂直に配向していることが好ましい。これにより、上記第2のウルツ鉱型結晶層8の結晶性が高品質に保たれるので、ウルツ鉱型結晶構造化合物は、より高い硬度、速い音速、広いバンドギャップを有する高い機能性を示し、ウルツ鉱型結晶構造化合物と導電性等の機能を有する機能性物質とを複合化した電子部品材料の品質を向上させることが可能となる。
- [0092] なお、前述したc軸は、第1のウルツ鉱型結晶層6及び第2のウルツ鉱型結晶層8を構成するウルツ鉱型結晶構造化合物の(0001)面に対して垂直な軸とする。
- [0093] また、第2のウルツ鉱型結晶層8の厚さは、積層体の用途によって設定すればよく、特に限定されるものではない。
- [0094] 第1のウルツ鉱型結晶層6の厚さは、第2のウルツ鉱型結晶層8のc軸が上記基板

表面と略垂直に配向しているような結晶配向性を得るために必要な厚さであれば特に限定されない。具体的には、第1のウルツ鉱型結晶層6の厚さは、5nm以上であることが好ましく、50nm以上、200nm以下であることがより好ましく、80nm以上、120nm以下であることがさらに好ましい。とりわけ、第1のウルツ鉱型結晶層6の厚さは、100nmであることが特に好ましい。

[0095] これにより、特に、機能性物質層7が体心立方構造又は六方最密格子構造を有する場合にも、機能性物質層7の上に成長させた第2のウルツ鉱型結晶層8の結晶性や結晶配向性の制御が可能となる。すなわち、機能性物質7が体心立方構造又は六方最密格子構造である場合は、面心立方構造である場合と比較して、機能性物質層7上に成長させた第2のウルツ鉱型結晶層8の結晶性や結晶配向性の制御が困難であるが、第1のウルツ鉱型結晶層6の厚さを上記のようにすることにより、第2のウルツ鉱型結晶層8のc軸が上記基板表面と略垂直に配向しているような結晶配向性を得ることが可能となる。

[0096] なお、以上のことから、本発明にかかる積層体は、基板上に、第1のウルツ鉱型結晶層と、第1のウルツ鉱型結晶層の一部を覆うように形成された体心立方構造又は六方最密格子構造を有する機能性物質層と、機能性物質層を含む第1のウルツ鉱型結晶層を覆った第2のウルツ鉱型結晶層とが形成されていることを特徴とする積層体であってもよい。

[0097] <機能性物質層7>

機能性物質層7は、互いに対向する第1のウルツ鉱型結晶層6と第2のウルツ鉱型結晶層8との間に形成されている。

[0098] 機能性物質層7を構成する機能性物質は、第1および第2のウルツ鉱型結晶層6・8と複合化した電子部品材料に用いられる物質であって、何らかの機能を有するものであれば特に限定されない。例えば、機能性物質の機能としては、電気伝導性、熱伝導性、断熱性、耐熱性、耐食性、耐摩耗性等が挙げられる。

[0099] 上記機能性物質は、特に限定されず、単結晶、多結晶、又はアモルファスの何れかの物質を含んでおればよく、単結晶、多結晶、又はアモルファスのいずれの物質であってもよいし、部分的に結晶化したものであってもよい。つまり、上記機能性物質



の結晶構造は、特に限定されるものではない。

- [0100] 機能性物質層7は、例えば、金属、半導体、導電性高分子、導電性ガラスなどの導電性物質を含んでいるか又はこれらからなることが好ましく、金属を含んでいるか又は金属からなることがより好ましい。さらに、機能性物質層7は、体心立方構造又は六方最密格子構造を有する金属を含んでいるかまたはこれらからなることがさらに好ましい。
- [0101] これにより、機能性物質層7が第1のウルツ鉱型結晶層6の全領域を覆うことによる、機能性物質層7の内部の応力が大きく層が剥がれやすいという問題を解決することが可能となる。即ち、例えばタングステンやモリブデン等の体心立方構造又は六方最密格子構造を有する金属は、アルミニウム等の面心立方構造を有する金属と比較して、ウルツ鉱型結晶構造化合物と熱膨張係数が近い。それゆえ、機能性物質層7が第1のウルツ鉱型結晶層6の全領域を覆う場合にも応力が発生しにくく剥がれにくい。
- [0102] したがって上記機能性物質は、とりわけ、モリブデン又はタングステンの単体、或いは少なくともその一方の元素を含む化合物であることが特に好ましい。また、モリブデン又はタングステンの単体、或いは少なくともその一方の元素を含む化合物を含む混合物であってもよい。これらの硬い金属を使用することによって、高い振動数に対応する電子部品を供給することが可能になる。
- [0103] 上記体心立方構造を有する金属は、特に限定されるものではなく、例えば、バリウム(Ba)、クロム(Cr)、 $\alpha$ -鉄( $\alpha$ -Fe)、 $\beta$ -鉄( $\beta$ -Fe)、 $\delta$ -鉄( $\delta$ -Fe)、リチウム(Li)、モリブデン(Mo)、ナトリウム(Na)、 $\beta$ -チタン(Ti)、 $\alpha$ -タングステン(W)等が挙げられる。
- [0104] 一方、上記六方最密格子構造を有する金属としては、特に限定されるものではなく、例えば、ベリリウム(Be)、 $\beta$ -カルシウム( $\beta$ -Ca)、カドミウム(Cd)、 $\beta$ -コバルト( $\beta$ -Co)、 $\beta$ -クロム( $\beta$ -Cr)、マグネシウム(Mg)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、亜鉛(Zn)等が挙げられる。
- [0105] かかる機能性物質層7上にウルツ鉱型結晶層8を形成することにより、ウルツ鉱型結

晶層と導電性等の機能を有する機能性物質層とを複合化することが可能となる。それゆえ、ウルツ鉱型結晶化合物と様々な機能性物質とを複合化した形で、ウルツ鉱型結晶構造化合物を電子部材料に応用することができる。

[0106] また、機能性物質層7の厚さは、積層体の用途によって設定すればよく、特に限定されるものではない。

[0107] 第2のウルツ鉱型結晶層8のc軸が上記基板表面と垂直に配向しているような結晶配向性を得るためには、機能性物質層7の厚さは10nm以上であることが好ましく、100nm以上、300nm以下であることがより好ましく、100nmであることが特に好ましい。

[0108] 以上のような積層体は、高周波発振素子、高周波用フィルター、各種センサ、スイッチ、超音波発振器、可聴帯域用電気機械変換機、発光素子等様々な電子部品材料として利用することができる。例えば、具体的な一例としては、次世代用携帯電話用の高周波フィルターやセンサなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、第1のウルツ鉱型結晶層6の全域を機能性物質層7で覆うことにより、初めてバルク型共振器の作製が可能となる。

[0109] (3)ウルツ鉱型結晶構造化合物を含む積層体の製造方法

本発明にかかる製造方法は、上記積層体の製造方法であって、基板5上にウルツ鉱型結晶構造化合物からなる第1のウルツ鉱型結晶層6を形成する工程と、第1のウルツ鉱型結晶層6を覆うように機能性物質層7を形成する工程と、機能性物質層7上にウルツ鉱型結晶構造化合物からなる第2のウルツ鉱型結晶層8を形成する工程とを含む製造方法であれば特に限定されない。

[0110] また、上記製造方法は、これらの工程の少なくとも一つの工程、より好ましくは、2工程以上が、気相成長法により製造されることが好ましく、物理的気相成長法及び／又は化学的気相成長法の何れかであることがさらに好ましい。

[0111] 具体的には、上記物理的気相成長法の一例としては、真空蒸着法、分子線エピタキシー法、レーザーアブレーション法、スパッタ蒸着法、イオンプレーティング法、イオン化クラスタービーム蒸着法、イオンビーム蒸着法等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

- [0112] また、上記化学的気相成長法の具体的な一例としては、熱CVD、光CVD、高周波プラズマCVD、マイクロ波プラズマCVD、ECRプラズマCVD、DCプラズマCVD等が挙げられるがこれに限定されるものではない。
- [0113] 基板5上にウルツ鉱型結晶構造化合物からなる第1のウルツ鉱型結晶層6を形成する工程は、上記基板上にウルツ鉱型結晶構造化合物からなる層を形成する工程であれば、特に限定されるものではなく、例えば、上記の気相成長法の何れかを好ましく用いることができる。
- [0114] 第1のウルツ鉱型結晶層6を覆うように機能性物質層7を形成する工程も、特に限定されるものではなく、例えば、上記の気相成長法の何れかを好ましく用いることができる。
- [0115] 機能性物質層7上にウルツ鉱型結晶構造化合物からなる第2のウルツ鉱型結晶層8を形成する工程も、特に限定されるものではなく、例えば、上記の気相成長法の何れかを好ましく用いることができる。
- [0116] 第1又は第2のウルツ鉱型結晶層6・8がc軸配向性を有するためには、原料には純金属を用い、化学的気相成長法によることがより好ましく、例えばスパッタリングを用いる場合は、ターゲットにアルミニウムを使用し、ガスにアルゴンと窒素を用いることが好ましい。また、この場合の基板の温度は200℃以上、400℃以下であることが好ましい。
- [0117] また、上記の3つの工程の順序は、上記積層体を製造するものであれば、特に限定されない。
- [0118] 尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであつて、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。
- [0119] 以下、本発明の実施例を説明する。

〔実施例1〕

実施例1では、基板上にウルツ鉱型構造の化合物としてAINを用いて基板上にウ

ルツ鋳型薄膜を成膜した。成膜条件は、基板温度:400°C、窒素濃度:50%、高周波電力密度:7.83W/cm<sup>2</sup>、スパッタリング圧力:0.5Paであった。この成膜条件にて、AlN(窒化アルミニウム)の膜厚が1μmになるように、基板上にウルツ鋳型薄膜を形成した。得られたウルツ鋳型薄膜の分極率を測定したところ、80%程度であり、効果的な圧電特性を得るために十分な分極率を有していることが確認された。

〔実施例2〕

Si単結晶基板上に第1のウルツ鋳型結晶構造化合物として窒化アルミニウム(AlN)、機能性物質としてモリブデン(Mo)、第2のウルツ鋳型結晶構造化合物として窒化アルミニウム(AlN)を、何れもRFマグネトロンスパッタリング法で形成した。第1および第2の窒化アルミニウム(AlN)の成膜は、ターゲットに金属アルミニウム(Al)、反応ガスとしてアルゴン(Ar)と窒素(N<sub>2</sub>)を用い、基板温度300°C、RF出力400Wで行った。モリブデン(Mo)の成膜は、ターゲットに金属モリブデン(Mo)、反応ガスとしてアルゴン(Ar)を用い、非加熱、RF出力100Wで行った。

[0120] 膜厚は第1の窒化アルミニウム(AlN)が100nm、モリブデン(Mo)が200nm、第2の窒化アルミニウム(AlN)が1μmとなるように成膜した。

[0121] 第2の窒化アルミニウム(AlN)膜の結晶性および結晶配向性の指標となるX線回折(XRD)のAlN(0002)ピークのロッキングカーブを得た。ロッキングカーブ半値幅は、図4に示すように、2.54°となり、基板に対してc軸が垂直に配向した第2の窒化アルミニウム(AlN)膜が得られた。なお、図4では、図中縦軸がピーク強度を示し、横軸が回折角(図中θ(deg))を示す。

[0122] 〔比較例〕

実施例2の比較例としてSi単結晶基板上に、機能性物質層としてモリブデン(Mo)、第2ウルツ鋳型結晶層として窒化アルミニウム(AlN)が形成された積層体を作製した。すなわち、比較例の積層体は、図3において、第1のウルツ鋳型結晶層を有していない構成である。

[0123] 実施例と同様にモリブデン(Mo)と窒化アルミニウム(AlN)はRFスパッタリング法を用い、同じ条件で形成した。膜厚は、モリブデン(Mo)が200nmで、窒化アルミニウ

ム(AlN)が $1\mu\text{m}$ である。AlN(0002)ピークのロッキングカーブの半値幅は、図5に示すように $8.15^\circ$ となり、実施例に比べてc軸結晶配向性の悪い窒化アルミニウム(AlN)膜となった。なお、図5では、図中縦軸がピーク強度を示し、横軸が回折角(図中 $\theta$ (deg))を示す。

#### 産業上の利用の可能性

- [0124] 以上のように、本発明によれば、結晶配向性が良く、かつ、分極方向のそろったウルツ鉱型薄膜を製造することができる。結晶配向性が良く、かつ、分極方向のそろったウルツ鉱型薄膜は、従来のものと比べて高い圧電性を有しているため、電子部品材料として有効に利用することができる。
- [0125] また、本発明の積層体では、機能性物質の層の下にウルツ鉱型結晶構造化合物の層をあらかじめ形成させている。これによって、いかなる結晶構造をとる機能性物質の層の上にも、結晶性および結晶配向性が良好なウルツ鉱型結晶構造化合物の層の形成が可能となるという効果を奏する。
- [0126] それゆえ、ウルツ鉱型結晶構造化合物の電子部品材料としての応用において、導電性やその他の機能性物質と複合化する場合に、ウルツ鉱型結晶構造化合物を高品質に保つことができるので、幅広い電子部品材料への応用の可能性が見出される。

## 請求の範囲

- [1] ウルツ鉱型構造の化合物の結晶を含むウルツ鉱型薄膜であって、その結晶粒の分極率 $X$ が、 $51 \leq X \leq 100\%$ の範囲内であることを特徴とするウルツ鉱型薄膜。
- [2] 上記ウルツ鉱型構造の化合物の結晶は、(0002)面に配向していることを特徴とする請求の範囲1に記載のウルツ鉱型薄膜。
- [3] 窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化インジウム、酸化亜鉛からなる群から選択される何れか一つの化合物、または、上記の群から選択される任意の2つ以上の化合物からなることを特徴とする請求の範囲1または2に記載のウルツ鉱型薄膜。
- [4] ウルツ鉱型構造の化合物の結晶を含むウルツ鉱型薄膜の製造方法であって、スパッタリング法によって、上記ウルツ鉱型薄膜中の結晶粒の分極率 $X$ が、 $51 \leq X \leq 100\%$ の範囲内となるように成膜することを特徴とするウルツ鉱型薄膜の製造方法。
- [5] 単結晶、多結晶、非晶質のうちの何れかの構造を有する基板上へ薄膜を形成することを特徴とする請求の範囲4に記載のウルツ鉱型薄膜の製造方法。
- [6] 上記基板上に薄膜を形成するときの基板の温度は、室温～800℃の範囲内であることを特徴とする請求の範囲5に記載のウルツ鉱型薄膜の製造方法。
- [7] スパッタリング法によって薄膜を形成するときのスパッタリング圧力は、0.05～5.0 Paの範囲内であることを特徴とする請求の範囲4～6の何れかに記載のウルツ鉱型薄膜の製造方法。
- [8] スパッタリング法に用いられるスパッタリングガスには、アルゴンおよび窒素が少なくとも含まれ、上記スパッタリングガス中の窒素の濃度は5～90%の範囲内であることを特徴とする請求の範囲4～7の何れかに記載のウルツ鉱型薄膜の製造方法。
- [9] 上記スパッタリングガスには、酸素が0.2～10%の割合で含まれていることを特徴とする請求の範囲8に記載のウルツ鉱型薄膜の製造方法。
- [10] スパッタリング法によって薄膜を形成ときに用いる高周波電力密度は、1～12 W/cm<sup>2</sup>の範囲内であることを特徴とする請求の範囲4～9の何れかに記載のウルツ鉱型薄膜の製造方法。
- [11] 上記ウルツ鉱型薄膜の膜厚が25nm以上になるように成膜することを特徴とする請

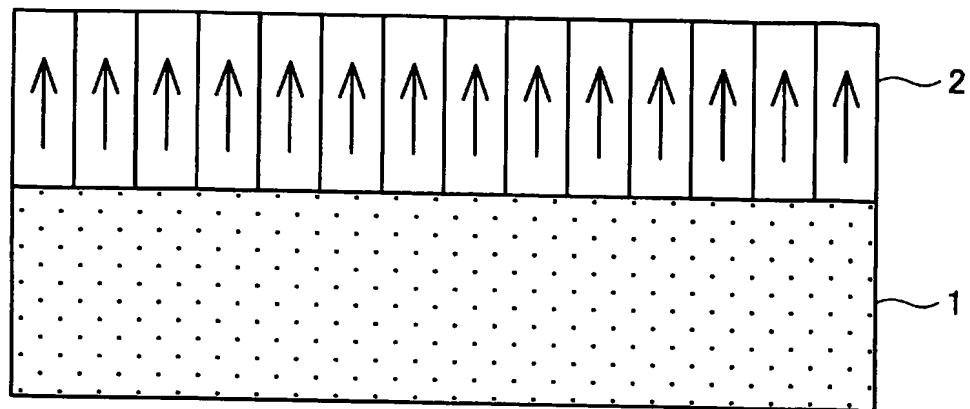
求の範囲4-10の何れかに記載のウルツ鉱型薄膜の製造方法。

- [12] 上記ウルツ鉱型薄膜は、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化インジウム、酸化亜鉛からなる群から選択される何れか一つの化合物、または、上記の群から選択される任意の2つ以上の化合物から形成されることを特徴とする請求の範囲4-11の何れかに記載のウルツ鉱型薄膜の製造方法。
- [13] 基板上に、  
ウルツ鉱型結晶構造化合物からなる第1のウルツ鉱型結晶層と、  
第1のウルツ鉱型結晶層の全領域を覆った機能性物質層と、  
機能性物質層を覆ったウルツ鉱型結晶構造化合物からなる第2のウルツ鉱型結晶層とが形成されていることを特徴とする積層体。
- [14] 上記基板が、単結晶、多結晶又はアモルファスの何れかの物質からなることを特徴とする請求の範囲13に記載の積層体。
- [15] 上記第1のウルツ鉱型結晶層及び第2のウルツ鉱型結晶層を構成するウルツ鉱型結晶構造化合物の(0001)面に対して垂直なc軸が、上記基板表面と略垂直に配向していることを特徴とする請求の範囲13または14に記載の積層体。
- [16] 第1のウルツ鉱型結晶層及び／又は第2のウルツ鉱型結晶層が、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化インジウム又は酸化亜鉛から選択される1種以上の化合物を主成分として含むことを特徴とする請求の範囲13-15の何れかに記載の積層体。
- [17] 上記第1のウルツ鉱型結晶層及び第2のウルツ鉱型結晶層が、窒化アルミニウムを主成分として含むことを特徴とする請求の範囲13-16の何れかに記載の積層体。
- [18] 上記第1のウルツ鉱型結晶層と第2のウルツ鉱型結晶層とが、同一成分からなることを特徴とする請求の範囲13-17の何れかに記載の積層体。
- [19] 上記機能性物質層が、単結晶、多結晶又はアモルファスの何れかの物質を含むことを特徴とする請求の範囲13-18の何れかに記載の積層体。
- [20] 上記機能性物質層が、導電性物質を含むことを特徴とする請求の範囲13-19の何れかに記載の積層体。
- [21] 上記機能性物質層が、金属を含むことを特徴とする請求の範囲13-20の何れかに記載の積層体。

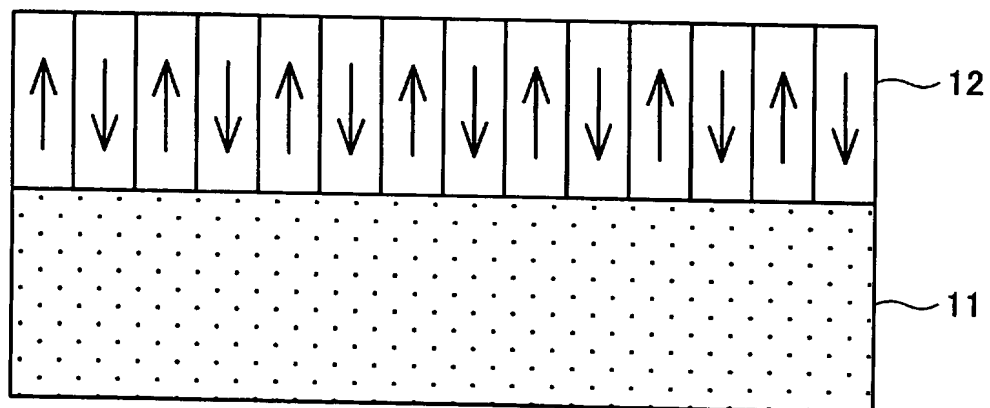
- [22] 上記機能性物質層が、体心立方構造又は六方最密格子構造を有する金属を含むことを特徴とする請求の範囲21に記載の積層体。
- [23] 上記機能性物質層が、モリブデン又はタングステンの単体、或いは少なくともその一方の元素を含む化合物からなることを特徴とする請求の範囲13〜22の何れかに記載の積層体。
- [24] 上記第1のウルツ鉱型結晶層の厚さが5nm以上であることを特徴とする請求の範囲13〜23の何れかに記載の積層体。
- [25] 上記第1のウルツ鉱型結晶層の厚さが50nm以上、200nm以下であることを特徴とする請求の範囲13〜24の何れかに記載の積層体。
- [26] 基板上にウルツ鉱型結晶構造化合物からなる第1のウルツ鉱型結晶層を形成する工程と、  
第1のウルツ鉱型結晶層を覆うように機能性物質層を形成する工程と、  
機能性物質層上にウルツ鉱型結晶構造化合物からなる第2のウルツ鉱型結晶層を形成する工程とを含むとともに、  
上記少なくとも1つの工程を、気相成長法により行うことを特徴とする積層体の製造方法。
- [27] 上記気相成長法が、物理的気相成長法及び／又は化学的気相成長法であることを特徴とする請求の範囲26に記載の積層体の製造方法。
- [28] 上記物理的気相成長法が、真空蒸着法、分子線エピタキシー法、レーザーアプレーション法、スパッタ蒸着法、イオンプレーティング法、イオン化クラスタービーム蒸着法又はイオンビーム蒸着法の何れかであることを特徴とする請求の範囲27に記載の積層体の製造方法。
- [29] 上記化学的気相成長法が、熱CVD、光CVD、高周波プラズマCVD、マイクロ波プラズマCVD、ECRプラズマCVD又はDCプラズマCVDの何れかであることを特徴とする請求の範囲27または28に記載の積層体の製造方法。



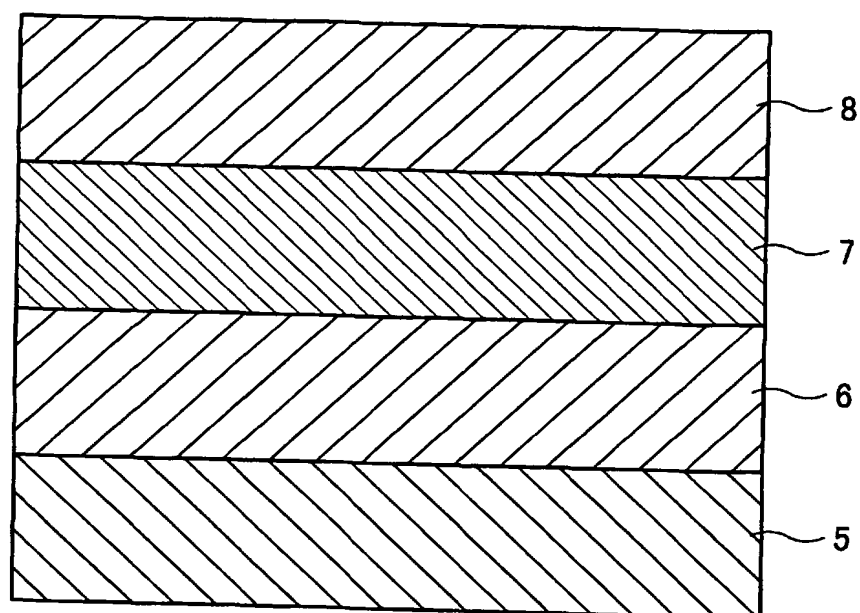
[図1]



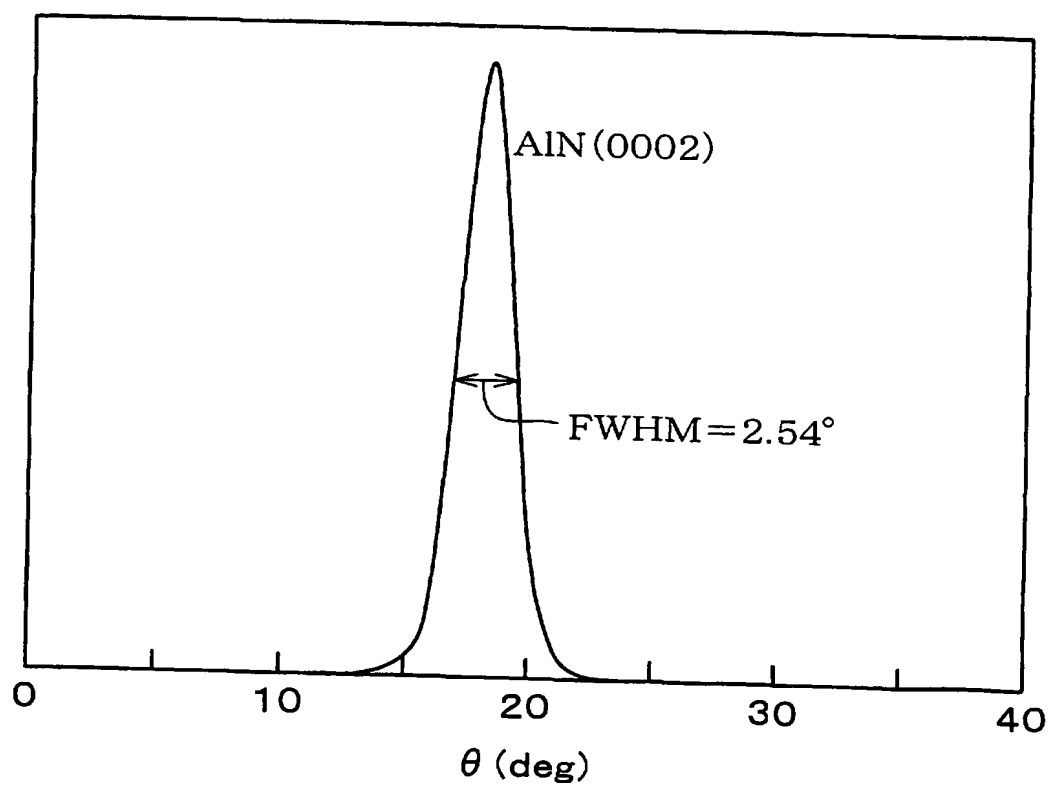
[図2]



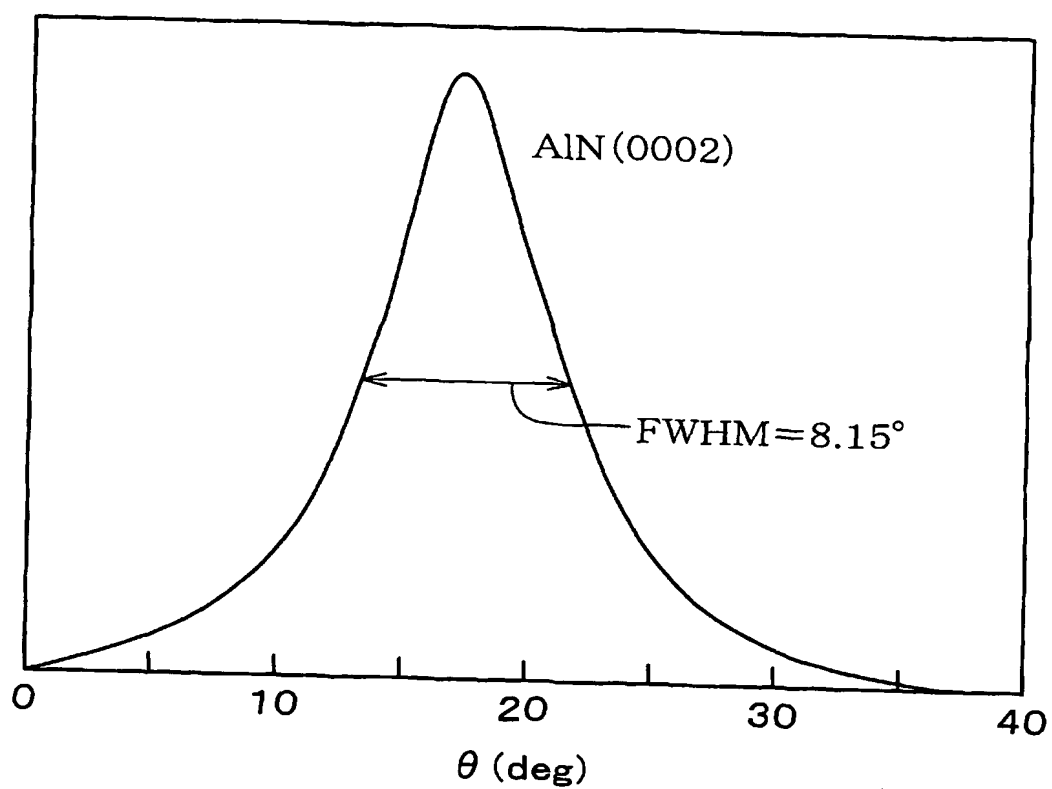
[図3]



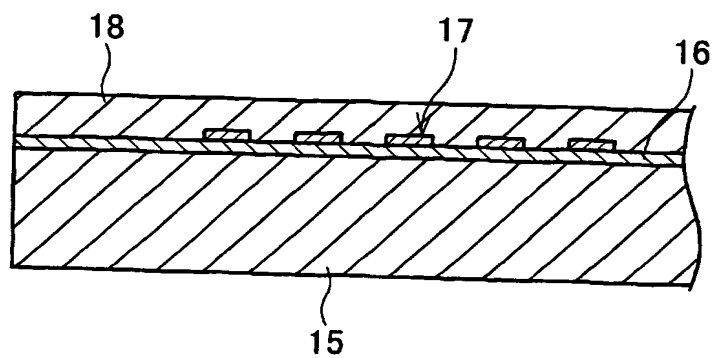
[図4]



[図5]



[図6]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006553

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/06, C23C14/34, C30B29/38, H01L41/187

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/00-14/58, H01L41/187

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, SCIENCE DIRECT

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Morito AKIYAMA et al., Statistical approach for optimizing sputtering conditions of highly oriented aluminium nitride thin films, THIN SOLID FILMS, 1998, Vol.315, pages 62 to 65	1-12
X	Morito AKIYAMA et al., Influence of sputtering target material on crystallinity and orientation of AlN thin films, JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, 2002, Vol.110, No.2, pages 115 to 117	1-12
X	Mikihito KAMIJO, Nobuyuki KATSUMATA, "Sputtering ni yoru Yushoku Himaku Keisei Gijutsu ni Kansuru, Kenkyu", Report of the Yamanashi Industrial Technology Center, No.14, 2000, pages 31 to 35	13-21, 24-29

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 August, 2004 (10.08.04)

Date of mailing of the international search report  
24 August, 2004 (24.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006553

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Yoshihito MAEDA et al., Direct overwriting in InSbTe phase-change optical disk and the mechanism, The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers Gijutsu Kenkyu Hokokusho, 1988, Vol.88, No.388, pages 47 to 52	13,14,16-21, 24-29
E,X	JP 2004-200843 A (Sony Corp.), 15 July, 2004 (15.07.04), Par. Nos. [0028] to [0033] (Family: none)	13-29
P,X	Toshihiro KANBARA et al., "AlN Nano Chukanso ni yoru AlN Usumaku no Kessho Haikosei no Kojo", Dai 51 Kai Oyo Butsurigaku Kanren Rengo Koenkai Koen Yokoshu, 28 March, 2004 (28.03.04), No.1, page 402, 30p-YN-3	13-29
A	Morito AKIYAMA et al., "Sekiso Denkyoku ni yoru AlN Usumaku no Haikosei no Kojo", 27 March 2003 (27.03.03), No.2, page 691, 30a-S-3	13-29

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006553

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

This international application includes two inventions which do not comply with the requirement of unity of invention, because of the reason described below.

a main invention: "claims 1 to 12"

a second invention: "claims 13 to 20"

The invention according to claims 1 to 12 is an invention, characterized in that crystal grains of a wurtzite thin film exhibit a polarizability  $X$  satisfying  $51 \leq X \leq 100 \%$ .

(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/006553

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The invention according to claims 13 to 29 is an invention, characterized in that it is a laminate of a first wurtzite crystal layer, a functional substance layer and a second wurtzite crystal layer.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C14/06, C23C14/34, C30B29/38, H01L41/187

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C14/00-14/58, H01L41/187

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, SCIENCE DIRECT

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	MORITO AKIYAMA, et al., Statistical approach for optimizing sputtering conditions of highly oriented aluminium nitride thin films, THIN SOLID FILMS, 1998, Vol.315, p.62-65	1-12
X	MORITO AKIYAMA, et al., Influence of sputtering target material on crystallinity and orientation of AlN thin films, JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, 2002, Vol.110, No.2, p.115-117	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.08.2004

国際調査報告の発送日

24.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉田 直裕

4 G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	上條幹人、勝又信行、スパッタリングによる有色皮膜形成技術に関する研究、山梨県工業技術センター研究報告No. 14, 2000, p. 31-35	13-21, 24-29
X	YOSHIHITO MAEDA, et al., Direct overwriting in InSbTe phase-change optical disk and the mechanism, 電子情報通信学会技術研究報告書, 1988, Vol. 88, No. 388, p. 47-52	13, 14, 16-21, 24-29
E X	JP 2004-200843 A (ソニー株式会社) 2004. 07. 15, [0028]-[0033]段落, (ファミリーなし)	13-29
P X	蒲原敏浩, 外4名, A l N ナノ中間層によるA l N 薄膜の結晶配向性の向上, 第51回応用物理学関連連合講演会講演予稿集, 2004. 03. 28, No. 1, p. 402, 30p-YN-3	13-29
A	秋山守人, 外5名, 積層電極によるA l N 薄膜の配向性の向上, 第50回応用物理学関連連合講演会講演予稿集, 2003. 03. 27, No. 2, p. 691, 30a-S-3	13-29

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

以下の理由により、この国際出願は発明の単一性の要件を満たさない2つの発明を含む。

主発明：「請求の範囲1-12」

第2発明：「請求の範囲13-29」

請求の範囲1-12に係る発明は、ウルツ鉱型薄膜の結晶粒の分極率Xが、 $51 \leq X \leq 100\%$ であることを特徴とする発明である。

請求の範囲13-29に係る発明は第1のウルツ鉱型結晶層と、機能性物質層と、第2のウルツ鉱型結晶層との積層体であることを特徴とする発明である。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。